OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS RECORDING METHOD

Patent number:

JP2004127472

Publication date:

2004-04-22

Inventor:

SASA NOBORU

Applicant:

RICOH KK

Classification:

- international:

G11B7/0045; G11B7/24; G11B7/00; G11B7/24; (IPC1-

7): G11B7/24; G11B7/0045

- european:

Application number: JP2003000058 20030106

Priority number(s): JP20030000058 20030106; JP20020017977 20020128;

JP20020230471 20020807

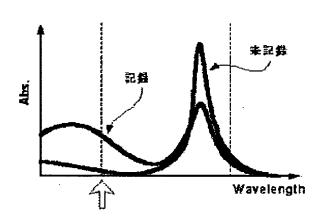
Report a data error here

Abstract of JP2004127472

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a write-once read-multiple (WORM) optical recording medium made from organic material in an area of wavelength of a blue laser or less, especially even in the wavelength area of proximity of 405nm, to realize a WORM optical recording medium made from the organic material even on a shallow groove substrate having excellent transferrability, and to realize a WORM optical recording medium having small change in recording characteristics such as recording sensitivity, a modulation degree, jitter, and error ratio, reflection ratio, etc., against fluctuation of a recording and reproducing wavelength.

SOLUTION: The optical recording medium is characterized in that it has a structure of at least an organic compound layer whose main absorption zone at unrecorded time remains at long wavelength side against the recording and reproducing wavelength, an optical interference layer, and an optical absorption layer having an optical absorption function are sequentially laminated on a substrate, and recording and reproduction are performed from the substrate side.

COPYRIGHT: (C)2004, JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-127472 (P2004-127472A)

(43) 公開日 平成16年4月22日 (2004.4.22)

(51) Int.C1.7		F I			テーマコード(参考)
G11B	7/24	G11B	7/24	538A	5D029
G11B	7/0045	G11B	7/24	501Z	5D090
		G11B	7/24	516	
		G11B	7/0045	Z	

	審查請求	未請求	請求項の)数 15	OL	(全	38 頁)
(21) 出願番号 特願2003-58 (P2003-58) (22) 出願日 平成15年1月6日 (2003.1.6) (31) 優先權主張番号 特願2002-17977 (P2002-17977) 平成14年1月28日 (2002.1.28) 日本国 (JP) (31) 優先權主張番号 特願2002-230471 (P2002-230471) 平成14年8月7日 (2002.8.7) (33) 優先權主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 (74) 代理人 (72) 発明者 ドターム (3	株式会 (本) (10010: (本) (年) (1001年 (東) (主) (2014年 (東) (20	社リコー 3大田区中 6681 : 武井 5 3大田区中	馬込] 秀彦	丁目 3 JB21 MA04	3番6号 JB47	

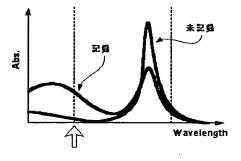
(54) 【発明の名称】 光記録媒体とその記録方法

(57)【要約】

【課題】青色レーザ波長以下の領域、特に405nm近 傍の波長領域であっても、有機化合物からなる追記型の 光記録媒体を実現させ、転写性のよい浅溝基板でも、有 機化合物からなる追記型の光記録媒体を実現させ、記録 再生波長の変動に対し、記録感度や変調度、ジッタやエ ラー率といったような記録特性や、反射率等の変化が少 ない追記型の光記録媒体を実現させること。

【解決手段】基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯 が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物 層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層さ れた構造を有し、記録再生を基板側から行なうことを特 徴とする光記録媒体。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なうことを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】

基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なう光記録媒体であって、該有機化合物層を構成する有機化合物として、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、記録再生波長 10での吸収係数が増加する有機化合物を用いたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】

基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なう光記録媒体であって、該有機化合物層を構成する有機化合物として、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が有機化合物層側へ変形するように体積減少を起こす有機化合物を用いたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項4】

基板上に、少なくとも光吸収機能と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録 20 再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行なうことを特徴とする光記録媒体。

【請求項5】

基板上に、少なくとも光吸収機能と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行なう光記録媒体であって、該有機化合物層を構成する有機化合物として、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、記録再生波長での吸収係数が増加する有機化合物を用いたことを特徴とする光記録媒体

【請求項6】

基板上に、少なくとも光吸収機能と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行なう光記録媒体であって、該有機化合物層を構成する有機化合物として、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が有機化合物層側へ変形するように体積減少を起こす有機化合物を用いたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項7】

(光吸収機能と光反射機能を兼用する層の複素屈折率虚部) > (有機化合物層の複素屈折率虚部) であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1に記載の光記録媒体。

【請求項8】

(光吸収機能と光反射機能を兼用する層の複素屈折率実部) > (有機化合物層の複素屈折率実部) であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1に記載の光記録媒体。

【請求項9】

(記録後の有機化合物層の複素屈折率実部)≥(記録前の有機化合物層の複素屈折率実部)であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1に記載の光記録媒体。

【請求項10】

記録再生波長が500nm以下であり、光吸収機能と光反射機能を兼用する層がSi、またはGeを主体として構成されていることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1に記載の光記録媒体。

【請求項11】

50

記録再生波長が500nm以下であり、光吸収機能と光反射機能を兼用する層がSiを主体として構成されている光記録媒体であって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の膜厚が10nm以上であることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1に記載の光記録媒体

【請求項12】

基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なう光記録媒体の記録方法であって、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、有機化合物層の記録再生波長での吸収係数を増加させることで記録を行なうことを特徴とする光記録媒体の記録方法。

【請求項13】

基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なう光記録媒体の記録方法であって、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで記録を行なうことを特徴とする光記録媒体の記録方法。

【請求項14】

基板上に、少なくとも光吸収機能と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行なう光記録媒体の記録方法であって、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、有機化合物層の記録再生波長での吸収係数を増加させることで記録を行なうことを特徴とする光記録媒体の記録方法。 【請求項15】

基板上に、少なくとも光吸収機能と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行なう光記録媒体の記録方法であって、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで記録を行なうことを特徴とする光記録媒体の記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、追記型(WORM:Write Once Read Many)の光記録媒体及びその光記録方法に係り、特に青色レーザ波長領域でも高密度の記録が可能な追記型の光記録媒体及びその光記録方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

超高密度の記録が可能となる青色レーザの開発は急速に進んでおり、それに対応した追記型の光記録媒体の開発が行なわれている。

従来の追記型の光記録媒体では、有機化合物からなる記録層にレーザ光を照射し、有機化 40 合物の分解・変質による屈折率変化を主に生じさせることで記録ピットを形成させており、記録層に用いられる有機化合物の光学定数、分解挙動が良好な記録ピットを形成させるための重要な要素となっている。

したがって、記録層に用いる有機化合物は、青色レーザ波長に対する光学的性質、分解挙動の適切な材料を選択する必要がある。

[0003]

すなわち、未記録時の反射率を高め、またレーザの照射によって有機化合物が分解し、大きな屈折率変化が生じるようにするため(これによって大きな変調度が得られる)、記録 再生波長は大きな吸収帯の長波長側の裾に位置するように選択される。

なぜなら、大きな吸収帯の長波長側の裾では、適度な吸収係数を有し、かつ大きな屈折率 50

10

が得られる波長領域となるためである。

[0004]

しかしながら、青色レーザ波長に対する光学的性質が従来並みの値を有する材料は見出されていない。

これは、有機化合物の吸収帯を青色レーザ波長近傍に持たせるためには、分子骨格を小さくする、あるいは共役系を短くする必要があるが、これは吸収係数の低下、すなわち屈折率の低下を招くためである。

つまり、青色レーザ波長近傍に吸収帯を持つ有機化合物は多数存在し、吸収係数を制御することは可能となるが、大きな屈折率は持たないため、大きな変調度を得ることができなくなる。

[0005]

青色レーザ対応の有機化合物としては、例えば、特許文献 1~5 に記載のものがある。 しかし、これらの公報では、実施例では溶液と薄膜のスペクトルを測定したのみで、記録 再生に関する記載がない。

[0006]

特許文献6~8には、実施例で記録の記載があるものの、記録波長は488 (nm)であり、また記録条件や記録密度に関する記載はなく、良好な記録ピットが形成できた旨の記載があるのみである。

[0007]

特許文献 9 には、実施例で記録の記載があるものの、記録波長は 4 3 0 (nm) であり、 2 また記録条件や記録密度に関する記載はなく、良好な変調度が得られた旨の記載があるのみである。

[0008]

特許文献 $10\sim19$ には、実施例で記録波長 430 (nm)、NA=0. 65 での記録例 があるが、最短ピットが 0. $4(\mu m)$ という低記録密度条件(DVDと同等の記録密度)である。

[0009]

特許文献20には、記録再生波長が405~408 (nm) であるが、記録密度に関する 具体的な記載がなく、14T-EFM信号の記録という低記録密度条件である。

[0010]

また、従来のCD、DVD系光記録媒体と異なる層構成、記録方法に関して、以下のような技術が公開されている。

特許文献21には、基板/可飽和吸収色素含有層/反射層という構成で、可飽和吸収色素の消衰係数(本発明でいう吸収係数)の変化により記録を行なう技術が提案されている。 特許文献22には、基板/金属蒸着層/光吸収層/保護シートという構成で、光吸収層によって発生した熱によって、金属蒸着層を変色もしくは変形させることで記録を行なう技術が提案されている。

特許文献23には、基板/誘電体層/光吸収体を含む記録層/反射層という構成で、記録層の膜厚を変えて溝部の深さを変えることにより記録を行なう技術が提案されている。

特許文献24には、基板/光吸収体を含む記録層/金属反射層という構成で、記録層の膜 40 厚を10~30%変化させることにより記録を行なう技術が提案されている。

特許文献25には、基板/有機色素を含有する記録層/金属反射層/保護層という構成で、基板の溝幅を未記録部に対して20~40%広くすることにより記録を行なう技術が提案されている。

特許文献26には、基板/中間層/金属薄膜という構成で、金属薄膜が変形しバブルを形成することにより記録を行なう技術が提案されている。

特許文献27には、基板/光吸収層/記録補助層/光反射層という構成で、記録補助層を 凹状に変形させるとともに、記録補助層の変形に沿って光反射層を凹状に変形させること で記録を行なう技術が提案されている。

特許文献28には、基板/光吸収層/多孔質な記録補助層/光反射層、あるいは基板/多 50

- -

10

孔質な記録補助層/光吸収層/光反射層という構成で、記録補助層を凹状に変形させると ともに、記録補助層の変形に沿って光反射層を凹状に変形させることで記録を行なう技術 が提案されている。

特許文献29には、基板/多孔質な光吸収層/光反射層という構成で、光吸収層を凹状に変形させるとともに、光吸収層の変形に沿って光反射層を凹状に変形させることで記録を 行なう技術が提案されている。

特許文献30には、基板/有機色素を含む記録層/記録補助層という構成で、記録補助層と有機色素が相溶して、有機色素の吸収スペクトルを短波長側へシフトさせることで記録を行なう技術が提案されている。

特許文献31には、基板上に反射層と記録層の機能を有する複合機能層、保護層を順次形 10 成した構造で、基板と複合機能層がバンプを形成することで記録を行なう技術が提案されている。なお、複合機能層としては、ニッケル、クロム、チタン等の金属、あるいはそれらの合金との規定がある。

[0011]

特許文献32には、基板上に金属薄膜層、変形可能な緩衝層、反射層、保護層を順次形成した構造で、基板と金属薄膜層を変形させ、同時にこの変形部での緩衝層膜厚を薄くさせることで記録を行なう技術が提案されている。なお、金属薄膜層としては、ニッケル、クロム、チタン等の金属、あるいはそれらの合金との規定がある。また、緩衝層としては、変形しやすく適当な流動性を持つ樹脂が用いられ、変形を促進させるために色素を含有させてもよいとの記載がある。

[0012]

特許文献33には、基板上に金属薄膜層、緩衝層、反射層を順次積層した構造で、基板と金属薄膜層を変形させ、同時にこの変形部での緩衝層膜厚と光学定数とを変化させることで記録を行なう技術が提案されている。なお、金属薄膜層としては、ニッケル、クロム、チタン等の金属、あるいはそれらの合金が好ましいとの記載がある。また、緩衝層は色素と有機高分子の混合物からなり、記録再生波長近傍に大きな吸収帯を有する色素が用いられる。

[0013]

特許文献34には、基板上に金属記録層、バッファ層、反射層を順次積層した構造で、基板と金属記録層を変形させ、同時にこの変形部でのバッファ層膜厚と光学定数とを変化さ 30 せることで記録を行なう技術が提供されている。なお、金属記録層としては、ニッケル、クロム、チタン等の金属、あるいはそれらの合金が好ましいとの記載がある。また、バッファ層は色素と樹脂の混合物からなり、記録再生波長近傍に大きな吸収帯を有する色素が用いられる。

[0014]

以上のように、上記の技術は、青色レーザ波長領域での光記録媒体の実現を狙ったものでなく、青色レーザ波長領域で有効となる層構成や記録方法ではない。特に、現在実用化されている青色半導体レーザの発振波長の中心である405 (nm) 近傍においては、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数を有する有機化合物がほとんど存在しない。

また、405 (nm) 近傍で記録条件を明確にし、DVDよりも高記録密度で記録された例はない。

さらに、上記公報での実施例の多くは、従来のディスク構成(図1参照)での実験であり、また、従来のディスク構成(図1参照)と異なる構成も提案されているが、そこに用いられる色素は従来と同じ光学特性と機能が要求されており、青色レーザ波長領域で、有機化合物からなる追記型光記録媒体を容易に実現する層構成や記録原理、記録方式についての有効な提案はない。

[0015]

また、従来の有機化合物を用いた追記型光記録媒体では、変調度と反射率の確保の点から、記録再生波長に対し、大きな屈折率と比較的小さな吸収係数(0.05~0.07程度 50

40

)を持つ有機化合物しか使用することができない。

すなわち、有機化合物は記録光に対して大きな吸収能を持たないため、有機化合物の膜厚を薄膜化することが不可能であり、したがって、深い溝を持った基板を使用する必要があった(有機化合物は通常スピンコート法によって形成されるため、有機化合物を深い溝に埋めて、厚膜化していた)。

そのため、深い溝を有する基板の形成が非常に難しくなり、光情報記録媒体としての品質 を低下させる要因になっていた。

[0016]

さらに、従来の有機化合物を用いた追記型光記録媒体では、記録再生波長近傍に有機化合物の主吸収帯が存在するため、有機化合物の光学定数の波長依存性が大きくなり(波長に ¹⁰ よって光学定数が大きく変動する)、レーザの個体差や、環境温度の変化等による記録再生波長の変動に対し、記録感度や変調度、ジッタやエラー率といったような記録特性や、反射率等が大きく変化するという問題があった。

[0017]

【特許文献1】

特開2001-181524号公報

【特許文献2】

特開2001-158865号公報 (第2頁第1欄第1行目~第17行目の特許請求の範囲)

【特許文献 3】

特開2000-343824号公報(第2頁第1欄第1行目~第32行目の特許請求の範囲)

【特許文献4】

特開2000-343825号公報(第2頁第1欄第1行目~第21行目の特許請求の範囲)

【特許文献5】

特開2000-335110号公報 (第2頁第1欄第1行目~第28行目の特許請求の範囲)

【特許文献 6】

特開平11-221964号公報(第2頁第1欄第1行目~第30行目の特許請求の範囲 ³⁰)

【特許文献7】

特開平11-334206号公報(第2頁第1欄第1行目~第30行目の特許請求の範囲)

【特許文献8】

特開2000-43423号公報(第2頁第1欄第1行目~第44行目の特許請求の範囲)

【特許文献 9】

特開平11-58955号公報(第2頁第1欄第1行目~第26行目の特許請求の範囲) 【特許文献10】

特開2001-39034号公報(第2頁第1欄第1行目~第2頁第3欄第6行目の特許請求の範囲)

【特許文献11】

特開2000-149320号公報(第2頁第1欄第1行目~第41行目の特許請求の範囲)

【特許文献 1 2】

特開2000-113504号公報 (第2頁第1欄第1行目~第35行目の特許請求の範囲)

【特許文献13】

特開2000-108513号公報(第2頁第1欄第1行目~第26行目の特許請求の範 50

20

40

囲)

【特許文献14】

特開2000-222772号公報 (第2頁第1欄第1行目~第26行目の特許請求の範囲)

【特許文献15】

特開2000-218940号公報(第2頁第1欄第1行目~第43行目の特許請求の範囲)

【特許文献16】

特開2000-222771号公報(第2頁第1欄第1行目~第21行目の特許請求の範囲)

【特許文献17】

特開2000-158818号公報(第2頁第1欄第1行目~第27行目の特許請求の範囲)

【特許文献18】

特開2000-280621号公報 (第2頁第1欄第1行目〜第39行目の特許請求の範囲)

【特許文献19】

特開2000-280620号公報(第2頁第1欄第1行目~第31行目の特許請求の範囲)

【特許文献20】

特開2001-146074号公報(第2頁第1欄第1行目~第2頁第3欄第31行目の 特許請求の範囲)

【特許文献21】

特開平7-304258号公報 (第2頁第1欄第1行目~第14行目の特許請求の範囲)

【特許文献22】

特開平8-83439号公報 (第2頁第1欄第1行目~第19行目の特許請求の範囲)

【特許文献23】

特開平8-138245号公報(第2頁第1欄第1行目~第25行目の特許請求の範囲)

【特許文献 2 4】

特開平8-297838号公報(第2頁第1欄第1行目~第17行目の特許請求の範囲) 35 【特許文献25】

特開平9-198714号公報 (第2頁第1欄第1行目~第40行目の特許請求の範囲)

【特許文献26】

特許第2506374号公報

【特許文献27】

特許第2591939号公報

【特許文献28】

特許第2591940号公報

【特許文献29】

特許第2591941号公報

【特許文献30】

特許第2982925号公報

【特許文献31】

特開平9-265660号公報(第2頁第1欄第1行目~第2欄第31行目の特許請求の 範囲)

【特許文献 3 2】

特開平10-134415号公報(第2頁第1欄第1行目~第2欄第44行目の特許請求 の範囲)

【特許文献33】

特開平11-306591号公報(第2頁第1欄第1行目~第2頁第3欄第23行目の特 50

許請求の範囲)

【特許文献34】

特開平10-124926号公報 (第2頁第1欄第1行目~第2欄第24行目の特許請求の範囲)

[0018]

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、前記問題点を解決して、青色レーザ波長以下の領域、特に 405 (nm) 近傍の波長領域であっても、有機化合物からなる追記型の光記録媒体を実現させ、転写性のよい浅溝基板でも、有機化合物からなる追記型の光記録媒体を実現させ、記録再生波長の変動に対し、記録感度や変調度、ジッタやエラー率といったような記録 10 特性や、反射率等の変化が少ない追記型の光記録媒体を実現させることにある。

[0019]

【課題を解決させるための手段】

上記課題は、本発明の(1)「基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長 に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次 積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なうことを特徴とする光記録媒体」、(2) 「基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在 する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層された構造を有し、 記録再生を基板側から行なう光記録媒体であって、該有機化合物層を構成する有機化合物 として、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、記録再 20 生波長での吸収係数が増加する有機化合物を用いたことを特徴とする光記録媒体」、(3) 「基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在す る有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層された構造を有し、記 録再生を基板側から行なう光記録媒体であって、該有機化合物層を構成する有機化合物と して、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機 能と光反射機能を兼用する層が有機化合物層側へ変形するように体積減少を起こす有機化 合物を用いたことを特徴とする光記録媒体」、(4)「基板上に、少なくとも光吸収機能 と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在 する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行 なうことを特徴とする光記録媒体」、(5)「基板上に、少なくとも光吸収機能と光反射 機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機 化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行なう光記 録媒体であって、該有機化合物層を構成する有機化合物として、光吸収機能と光反射機能 を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、記録再生波長での吸収係数が増加する有 機化合物を用いたことを特徴とする光記録媒体」、(6)「基板上に、少なくとも光吸収 機能と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に 存在する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側か ら行なう光記録媒体であって、該有機化合物層を構成する有機化合物として、光吸収機能 と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を 兼用する層が有機化合物層側へ変形するように体積減少を起こす有機化合物を用いたこと を特徴とする光記録媒体」、(7)「(光吸収機能と光反射機能を兼用する層の複素屈折 率虚部) > (有機化合物層の複素屈折率虚部) であることを特徴とする前記第(1) 項乃 至第(6)項の何れか1に記載の光記録媒体」、(8)「(光吸収機能と光反射機能を兼 用する層の複素屈折率実部)>(有機化合物層の複素屈折率実部)であることを特徴とす る前記第(1)項乃至第(6)項の何れか1に記載の光記録媒体」、(9)「(記録後の 有機化合物層の複素屈折率実部)≥(記録前の有機化合物層の複素屈折率実部)であるこ とを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項の何れか1に記載の光記録媒体」、(10) 「記録再生波長が500nm以下であり、光吸収機能と光反射機能を兼用する層がSi 、またはG e を主体として構成されていることを特徴とする前記第(1)項乃至第(8) 項の何れか1に記載の光記録媒体」、(11)「記録再生波長が500nm以下であり、

光吸収機能と光反射機能を兼用する層がSiを主体として構成されている光記録媒体であって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の膜厚が10nm以上であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項の何れか1に記載の光記録媒体」により達成される。 【0020】

また、上記課題は、本発明の(12)「基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録 再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する 層が順次積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なう光記録媒体の記録方法であ って、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、有機 化合物層の記録再生波長での吸収係数を増加させることで記録を行なうことを特徴とする 光記録媒体の記録方法」、(13)「基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再 10 生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層 が順次積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なう光記録媒体の記録方法であっ て、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収 機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで記録を行なうことを 特徴とする光記録媒体の記録方法」、(14)「基板上に、少なくとも光吸収機能と光反 射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有 機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行なう光 記録媒体の記録方法であって、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能に よる発熱によって、有機化合物層の記録再生波長での吸収係数を増加させることで記録を 行なうことを特徴とする光記録媒体の記録方法」、(15)「基板上に、少なくとも光吸 収機能と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側 に存在する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側 から行なう光記録媒体の記録方法であって、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の 光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側 へ変形させることで記録を行なうことを特徴とする光記録媒体の記録方法」により達成さ れる。

[0021]

即ち、前記第(1)項は、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、基板側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体の層構成を提供し、また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体の層構成を提供し、さらに、記録再生波長の変動に対し、記録再生特性の変化が少ない追記型光記録媒体の層構成を提供する。

また、前記第(2)項および第(3)項は、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、基板側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体の層構成、及び記録方法(記録原理)を提供し、また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体の層構成、および記録原理を提供し、さらに、記録再生波長の変動に対し、記録再生特性の変化が少ない追記型光記録媒体の層構成、および記録原理を提供する。

また、前記第(4)項は、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、カバー層側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体の層構成を提供し、また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体の層構成を提供し、さらに、記録再生波長の変動に対し、記録再生特性の変化が少ない追記型光記録媒体の層構成を提供する。

また、前記第(5)項および第(6)項は、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、カバー層側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体の層構成、及び記録方法(記録原理)を提供し、また、転写性のよい浅溝 50

基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体の層構成、および記録原理を提供し、さらに、記録再生波長の変動に対し、記録再生特性の変化が少ない追記型光記録媒体の層構成、および記録原理を提供する。

また、前記第(7)項乃至(11)項は、前記第(1)項~第(6)項の課題を解決するため、記録再生波長と光吸収機能と光反射機能を兼用する層、あるいは有機化合物層として用いる材料の規定を行なうことにある。

[0022]

また、前記第(12)項および第(13)項は、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、基板側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追 10記型光記録媒体の記録方法(記録原理)を提供し、また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体の記録方法を提供することにある。

また、前記第(14)項および第(15)項は、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、カバー層側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体の記録方法(記録原理)を提供し、また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体の記録方法を提供することにある。

[0023]

前記課題を解決するために本発明では、基板上に、少なくとも未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次積層された構造を有し、記録再生を基板側から行なうことを特徴とする光記録媒体、あるいは基板上に、少なくとも光吸収機能と光反射機能を兼用する層、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、カバー層が順次積層された構造を有し、記録再生をカバー層側から行なうことを特徴とする光記録媒体が提供される。

[0024]

また、これらの光記録媒体に対し、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、有機化合物層の記録再生波長での吸収係数を増加させる、および/または、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで記録を行なう 30 ことを特徴とする光記録媒体の記録方法を提供する。

[0025]

本発明では、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の発熱によって、有機化合物層の有機 化合物を分解させ、主吸収帯より短波長側の吸収を増加させることが記録の基本原理の1 つである。以下、この基本記録原理について述べる。

本発明の光記録媒体は、従来、光吸収層であり、かつ分解・変質に起因した屈折率 (複素屈折率の実部)変化による記録層として機能していた有機化合物からなる有機化合物層から、光吸収機能と、記録機能とを分離させた。

すなわち、有機化合物層からは光吸収機能を除き(光記録媒体全体の光吸収機能に占める割合を低下させるという意味で、有機材料層の光吸収機能をなくすことに限定されるもの 40ではない)、有機化合物層に隣接して光吸収機能と光反射機能を兼用する層を設ける構造とした。

また、この光吸収層には、有機化合物層と屈折率差が大きく、かつ大きな吸収係数を有する材料を用い、光反射層としても機能させる(光吸収機能と光反射機能を兼用する層と呼ぶ所以である)。

[0026]

従来の追記型光記録媒体では、有機化合物の分解・変質によって記録再生波長における吸収係数を低下させ、これによる大きな屈折率変化を利用して変調度を発生させていた(図4参照。矢印は記録再生波長を示す)。

しかし、本発明の追記型光記録媒体では、有機化合物の分解・変質によって、その有機化 50

合物を構成していた分子や分子団の吸収を発生させる(大きな吸収帯の短波長側での吸収 係数を増加させる)。

すなわち、記録再生波長における吸収係数を増加させ、これによって変調度を発生させる (図 5 参照)。

そのため、有機化合物層には、屈折率の制限が全くなくなり、また、有機化合物層は記録 再生波長に対し、光吸収能がある必要がなくなるため、光学定数に関して従来のような厳 しい制限がなくなる。

[0027]

ここでもう少し詳しく、記録再生波長における吸収係数増加の原理を説明する。

本発明で用いる有機化合物は、小さな分子や分子団が結合して、あるいは、錯体や会合体 10 等を形成して大きな共役系を形成した有機化合物であって、分子や分子団が持っていた固有の吸収波長(図6の吸収スペクトルA、Bに相当)よりも長波長側に大きな吸収帯を持ち、個々の分子や分子団が持っていた固有の吸収帯が消滅、あるいは減衰した吸収スペクトルを持つ(図7の吸収スペクトルCに相当)。

[0028]

このような有機化合物に対し、図7で示すような λ」を記録再生波長として選択すると、未記録時は λ」で吸収が少なかった状態から、分解や変質によって、大きな分子を形成していた分子や分子団が持つ固有の吸収が増加し(図6参照)、 λ」での吸収も増加し、吸収係数の変化による記録部が形成できる。

したがって、ただ小さな分子や分子団が結合してだけであって、共役系の広がりが形成さ 20 れないような分子は、図7のような状態、すなわち、分子や分子団が持っていた固有の吸収帯が消滅あるいは減衰し、新たに大きな鋭い吸収帯が形成されるような状態が実現されないため、記録前後での吸収係数の変化が大きくならず、記録ピットを形成することができていない。

なお、二重結合の代わりに、不対電子、または孤立電子が共鳴に加わる場合もある。

唯一有機化合物に要求されることは、レーザ光の照射により確実に分解を起こし、かつその分解特性(分解温度あるいは分解光強度、分解スピード、分解量等)が優れていればよ 30 い。

この記録原理では、従来の記録原理である屈折率(複素屈折率の実部)の変化を主に利用せず、吸収係数(複素屈折率の虚部)の増加を主に用いるため、光学定数に関して従来のような厳しい制限がなくなる。

本発明では上記の記録原理の他に、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることが記録の基本原理となる。以下、この基本記録原理について述べる。

[0029]

本発明の光記録媒体は、従来、光吸収層であり、かつ分解・変質に起因した屈折率(複素屈折率の実部)変化による記録層として機能していた有機化合物からなる有機化合物層か 40 ら、光吸収機能と、記録機能とを分離させた。

すなわち、有機化合物層からは光吸収機能を除き、有機化合物層に隣接して光吸収機能と 光反射機能を兼用する層を設ける構造とした。

従来の追記型光記録媒体では、有機化合物の分解・変質によって記録再生波長における吸収係数を低下させ、これによる大きな屈折率変化を利用して変調度を発生させていた (図4参照。矢印は記録再生波長を示す)。

しかし、本発明の追記型光記録媒体では、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層自身を膨張変形させ、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させる。

あるいは、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の発熱によって、有機化合物の凝集状態 50

を変化させ (例えば分解・変質等)、有機化合物層の体積減少を生じさせることにより、 光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させる。

このように、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させるとこで、記録極性がHigh to Lowの信号を容易に得ることができる(但し、本発明では記録極性をHigh to Lowに限定するものではない)。

すなわち、この記録原理においては、有機化合物層の光学定数変化を積極的に使用せず、 有機化合物層の体積変化や、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の膨張変形を利用する ため、有機化合物層には、屈折率の厳しい制限がなくなり、また、有機化合物層は記録再 生波長に対し、光吸収能がある必要がなくなるため、光学定数に関して従来のような厳し い制限がなくなる。

[0030]

したがって、本発明の記録原理では、いずれの基本原理を利用しても、記録再生が青色領域で行なわれるにもかかわらず、有機化合物層として、赤色レーザ波長領域に大きな吸収帯を有し、かつ青色レーザ波長領域に大きな吸収帯を持たず、また分解特性の優れた材料、例えばCD-RやDVD-R用の色素を用いることができる。

また、従来は、波長制御のために、複雑な置換基や合成上困難性の高い色素を記録層として用いる必要があったが、本発明の有機化合物層ではそのような複雑な波長制御は不必要なため、コストの安い有機化合物を選択することが可能となる。

[0031]

また、従来の光記録媒体では、有機化合物が記録層と光吸収機能とを兼用していたため、記録再生波長に対して大きな屈折率 n と比較的小さな吸収係数 k を有することが有機化合物の必須条件であり、そのため有機化合物を分解させる温度まで到達させるには、比較的厚い膜厚が必要となっていた(また相変化型の光記録媒体に対し基板の溝深さが非常に深くなっていた)。

しかし、本発明の記録媒体では、光吸収機能と記録機能を分離したため、有機化合物層の 膜厚は従来に対し薄くすることが可能となる。

この有機化合物層の薄膜化が可能となったことで、転写性(成形性)に優れた溝深さの浅い基板を使用することが可能となり、光記録媒体の信号品質が大幅に向上する。

[0032]

さらに、本発明での光吸収機能と光反射機能を兼用する層は、屈折率が正常分散性を示す 材料を用いることができるため、また有機化合物層では、大きな吸収帯が記録再生波長よ りも充分長波長側に存在する色素などの有機化合物を用いるため(大きな吸収帯近傍では 屈折率が異常分散性を示し、屈折率が波長によって大きく異なるという性質を示すが、大 きな吸収帯から充分離れた波長領域では屈折率は正常分散性を示し、屈折率は波長に対し 緩やかな変化を示す)、レーザの個体差や、環境温度の変化等による記録再生波長の変動 に対し、記録感度や変調度、ジッタやエラー率といったような記録特性や、反射率等が大 きく変化するという従来の問題が大幅に解消することができる。

[0033]

本発明では、主に光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、有機化合物層の記録再生波長での吸収係数を増加させること、および/または、主に光 40 吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能による発熱によって、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで記録を行なうが、有機化合物層や光吸収機能と光反射機能を兼用する層以外の層(以下他層と言う。例えば基板が他層にあたる)の物理的な変形も用いることができる。

但し、この場合、他層の変形による記録は、有機化合物分解による吸収係数の増加に起因する記録極性(記録によって再生信号が低下するか、増加するかを指す)、および光吸収機能と光反射機能を兼用する層の有機化合物層側への変形に起因する記録極性と同一にすることが好ましい。

この他層の変形による記録極性は、基板の溝形状や、他層の変形方向、他層の膜厚、他層 の光学定数等で制御することができる。

10

[0034]

本発明では、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能によって記録を行なうが、これはあくまで記録が、主として光吸収機能と光反射機能を兼用する層の光吸収機能によって行なわれることを意味するものであって、従来通り有機化合物層での光吸収機能によって有機化合物が分解・変質するという記録原理を否定、排除するものではない。しかし、本発明では、未記録時の反射率と変調度の向上を図るため、記録再生波長での、未記録時の有機化合物層の吸収係数(複素屈折率の虚数部)を低くすることが好ましい。なぜなら、青色領域以下に吸収を持つ分子、分子団は、基本的には分子骨格が小さく、複素屈折率の実部、虚部とも小さいため、例えば、未記録時(未記録領域)に再生波長での吸収が大きい状態であると、記録による吸収係数の増加比が相対的に小さくなる可能性が 10高いためである。

[0035]

したがって、未記録時の反射率と変調度を向上させるためには、記録再生波長での、有機 化合物層の未記録時の吸収係数を低くすることが好ましいということは、有機化合物の分 解・変質等を、有機化合物自身の光吸収機能では充分生じさせることができなくなること を意味する。

そのため、本発明では、再生波長での吸収係数増加をもたらす有機化合物の分解・変質等を起こさせるために、有機化合物層とは別に光吸収機能と光反射機能を兼用する層を設けるのである。

[0036]

つまり、本発明では、記録再生波長での有機化合物層の吸収係数を低くし、光吸収機能と 光反射機能を兼用する層の吸収係数を大きくすることが必要となる。具体的には、(光吸 収機能と光反射機能を兼用する層の複素屈折率虚部)>(有機化合物層の複素屈折率虚部)とすることが好ましい。

また、未記録時の反射率を高め、再生信号品質を向上させるために、光吸収機能と光反射 機能を兼用する層と有機化合物層の屈折率差を大きくすることが好ましい。

この場合、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の屈折率は、有機化合物の屈折率に対して大きくても、小さくてもよい。

但し、一般的に、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の屈折率が、有機化合物の屈折率よりも充分小さい材料では、熱伝導率が高い材料が多いため、本発明では、(光吸収機能 30 と光反射機能を兼用する層の複素屈折率実部)>(有機化合物層の複素屈折率実部)とすることが好ましい。

[0037]

なお、本発明では、記録再生波長を500nm以下とすることが好ましい。これは下記の 理由による。

▲1▼500nm以上の波長領域では(例えば記録再生波長を400nm近傍とすると、色素の主吸収帯は400nmよりも長波長側に位置させる必要がある)、分子骨格が大きくなるため、分解特性に優れた材料が多数存在すること。したがって、この500nm以上に主吸収帯、あるいは最大吸収波長が存在する有機化合物を用いる場合、本発明の記録原理から記録再生波長は500nm以下が適することになる。

▲2▼色素の分解によって発生する分子や分子団の吸収波長はほぼ500nm以下に発生すること。

▲3▼光吸収機能と光反射機能を兼用する層、例えばSiやGeあるいはSiC等の吸収係数(および屈折率)は、長波長になるほど減少すること(赤色レーザ波長領域では、光吸収層あるいは光反射層としてSiやGeが充分機能しなくなる)。

[0038]

【発明の実施の形態】

以下、図面に基づき本発明の実施の形態を詳しく説明する。

構成要素を具体的に説明すると、本発明の光学記録媒体は、基本的には基板、未記録時の 主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射 50

20

機能を兼用する層とから構成されるものであるが、さらに必要に応じて下引層、上引層、 中間層、保護層等を設けても良い。

本発明の光学記録媒体における基板の材質としては、基本的に、記録再生が基板側から行なわれる場合は、記録光及び再生光の波長で透明であることが好ましく、基板を通さずに記録再生がなわれる場合は、記録光及び再生光の波長で透明である必要はない。基板には記録再生光の案内溝やピットを有していてもよい。基板の素材としては、熱的、機械的に優れる特性を有しており、基板側から(基板を通して)記録再生が行なわれる場合には光透過特性も優れるものであれば、特別な制限はない。

[0039]

このような材質としては、例えばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート 10 樹脂、ポリオレフィン系樹脂(特に非晶質ポリオレフィン)、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂からなるもの、ガラスからなるもの、ガラス上に光硬化性樹脂等の放射線硬化性樹脂からなる樹脂層を設けたもの等を使用することができる

高生産性、コスト、耐吸湿性などの点からは、射出成型ポリカーボネートが好ましい。 耐薬品性、耐吸湿性などの点からは、非晶質ポリオレフィンが好ましい。 また、高速応答などの点からは、ガラス基板が好ましい。

基板の厚さは用途に応じて異なり、特に制限はない。

[0040]

本発明では、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を用いて、有機化合物を分解させ(例 ²⁰ えば分子や分子団どうしを結ぶ共役系であるメチン鎖を切断させ)記録再生波長での吸収 を増加させることができる。

光吸収機能と光反射機能を兼用する層が光吸収層として働くには、熱伝導率が例えばAgやAu等の金属材料に比べて比較的低いことが好ましい(金属でもAgやAu等に比べて熱伝導率が低い金属は本発明で使用可能であり、金属材料を否定するものではない)。AgやAu等の金属材料に比べて比較的低い低熱伝導率は、効率よく(低記録パワーで)有機化合物を分解させるためにも必要である。

また、有機化合物の分解を低記録パワーで生じさせるために、光吸収機能と光反射機能を兼用する層として、記録波長に対する吸収係数がある程度大きいものを用いることが好ましい。

しい。 すなわち、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の吸収係数(複素屈折率の虚部)は、有 機化合物層の吸収係数よりも充分大きいことが好ましく、0.3以上吸収係数が大きいこ とがさらに好ましい。

また、反射率を高め、記録再生信号の品質を向上させるために、光吸収機能と光反射機能を兼用する層は光反射層として機能することが好ましい。

そのため、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の屈折率は、有機化合物層の屈折率と大きくことなることが好ましく、1.0以上屈折率差があることがさらに好ましい。

この場合、光吸収機能と光反射機能を兼用する層の屈折率は、有機化合物層の屈折率に対し、大きくても、小さくてもよい。

なお、上記のような、熱伝導率、屈折率(複素屈折率の実部)、吸収係数(複素屈折率の 虚部)の物性条件が満たされる材料からなる層を、本発明では光吸収機能と光反射機能を 兼用する層と呼ぶ(光吸収機能や光反射機能を意識していなくても、上記の物性が満足さ れる場合は、光吸収機能と光反射機能を兼用する層と判断する)。

以上の点から、光吸収機能と光反射機能を兼用する層として、SiC, B₄C, TiC, WCなどの炭化物系の非酸化物、アモルファス炭素、黒鉛、ダイアモンド等の炭素系の非酸化物、フェライト等に代表されるセラミックス、あるいはTe-TeO₂, Te-TeO₂-Ge-Sn, Te-Ge-Sn-Au, Ge-Te-Sh-S, Te-TeO₂-Ge-Sn, Te-Ge-Sn-Au, Ge-Te-Sn, Sn-Se-Te, Sb-Se-Te, Sb-Se-Te, Sb-Se, Ga-Se-Te, Ga-Se-Te-Ge, In-Se, In-Se-Tl-Co, Ge-Sb-Te, In-Se-Te, Ag-In-Sb-Te, A 50

g-Zn, Cu-Al-Ni, In-Sb, In-Sb-Se, In-Sb-Te等の相変化記録材料、ニッケル、クロム、チタン、タンタル等の純粋金属、または銅/アルミニウム、ニッケル/鉄などの合金、シリコン等の半金属、Ge等の半導体等を用いることが可能である。あるいは、Si又はGeを含有する材料(例えば、Si、Ge、SixGe 1-x、 Mg_2 Ge、 Mg_2 Si、SiC等);Nb、Ta、Be、V等の金属、又はそれらの金属酸化物(例えば Ta_2 Os, Nb_2 Os等);AlSb、AlxGal-xAs、CdSe、GaSb、Hgl-xCdxTe、Se、Te、ZnTe、ZnS、Pb S、InP、GaP等の半導体等も好ましく用いることができる。そのうち、光吸収機能と光反射機能を兼用する層として、Si またはGe、あるいはこれ

[0041]

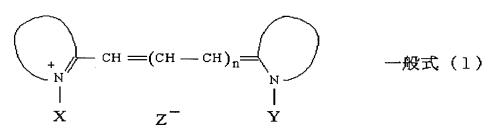
らの混合物を用いることが好ましい。

有機化合物層に用いられる材料としては、例えば色素が好ましい。

色素としては、ポリメチン色素、ナフタロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ピリリウム系、ナフトキノン系、アントラキノン (インダンスレン)系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属錯体化合物などが挙げられる。例えば、熱によって左右の複素環を結合するメチン鎖が切断されタール化し、左右の複素環は残存するという分解挙動が知られるシアニン色素、一般式 (1)は、本発明に適した色素の一例である。

[0042]

【化1】



(式中、X、Yはアルキル、アリール等の有機置換基を表わし、Zはアニオンを表わし、 nは正数を表わす。)

[0 0 4 3]

但し、上記シアニン色素のうちでも、特に分解特性が良好な色素として、nが2、または3であるシアニン色素が好ましい。

nが2又は3であるシアニン色素では、青色レーザ波長領域以下の波長が記録再生波長となった場合、記録再生波長における反射率の向上を図れ、また記録再生波長から主吸収帯を遠ざけることができるため、色素の光学定数の波長依存性が大幅に改善できるためである。但し、本発明では、nの値を2又は3に限定するものではない。

[0044]

また、上記一般式(1)中の左右の複素環は、それ単独で300nm以上に吸収ピークを有する分子・分子団であることが好ましい。さらに具体的に言えば、青色レーザ波長領域で、記録による大きな吸収係数の増加を図るためには、一般式(1)中、左右の複素環のうち少なくとも1つは、三環式以上の多環式縮合環であることが好ましい。これによって、分解時の吸収係数の増加が、青色領域で大きく検出できる。

[0045]

色素層の形成は蒸着、スパッタリング、CVD又は溶剤塗布などの通常の手段によって行なうことができる。塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーティング、ディッピング又はスピンコーティングなどの慣用のコーティング法で行なうことができる。

20

30

量産性、コスト面からはスピンコート法が好ましい。

また、厚みの均一な記録層が得られるという点からは、塗布法よりも真空蒸着法等のほう が好ましい。

スピンコート法による成膜の場合、回転数は500~15000rpmが好ましく、スピ ンコートの後、場合によっては加熱あるいは溶媒蒸気にあてる等の処理を行なっても良い

ドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等の塗布方法により記録層を 形成する場合の塗布溶媒としては、基板を侵さない溶媒であればよく、特に限定されない

[0046]

用いられる有機溶剤としては、一般に、ジアセトンアルコール、メタノール、エタノール 、イソプロパノールなどアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノ ン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノンなどのケトン類、N. N-ジメチルアセ トアミド、N. Nージメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどの スルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコ ールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、 乳酸メチル、乳酸エチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシカルボン酸エステル系溶媒等、 クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂 肪族ハロゲン化炭素類、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘ キサフルオロブタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶媒等、ベンゼン、キシ 20 レン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、あるいはメトキシエタノ ール、エトキシエタノールなどのセルソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、 メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。

色素層の膜厚は、100A~10μm、好ましくは100A~2000Aが適当である。 [0047]

また、有機化合物層は、有機化合物の安定や耐光性向上のために、一重項酸素クエンチャ ーとして遷移金属キレート化合物(例えば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニ ルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオーα-ジケトン等)等や、記録 感度向上のために金属系化合物等の記録感度向上剤を含有していても良い。

[0048]

ここで、金属系化合物とは、遷移金属等の金属が原子、イオン、クラスター等の形で化合 物に含まれるものを言い、例えばエチレンジアミン系錯体、アゾメチン系錯体、フェニル ヒドロキシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、 ジオキシム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ピリジルトリアジン系錯体、アセ チルアセトナート系錯体、メタロセン系錯体、ポルフィリン系錯体のような有機金属化合 物が挙げられる。金属原子としては特に限定されないが、遷移金属であることが好ましい

[0049]

さらに、必要に応じて他系統の色素を併用することもできる。 他系統の色素としては含金属アゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色 40 素、シアニン系色素、アゾ系色素、スクアリリウム系色素、含金属インドアニリン系色素 、トリアリールメタン系色素、メロシアニン系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノン 系色素、アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、キサンテン系色素、オキサジ ン系色素、ピリリウム系色素等が挙げられる。

[0050]

さらに、必要に応じて、バインダー、レベリング剤、消泡剤等を併用することもできる。 好ましいバインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセ ルロース、酢酸セルロース、ケトン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ウレ タン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられる

40

$[0\ 0\ 5\ 1]$

光吸収機能と光反射機能を兼用する層の上には、直接または上引層等を介して、さらに反射層を形成してもよく、その膜厚は好ましくは、厚さ50~300nmである。

反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の充分高いもの、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Cr及びPbの金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。

この中でもAu、Al、Agは反射率が高く反射層の材料として適している。これらを主成分とする以外に下記のものを含んでいても良い。

例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金 10 属及び半金属を挙げることができる。

なかでもAgを主成分としているものはコストが安い点、高反射率が出やすい点から特に好ましい。

[0052]

金属以外の材料で低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、反射 層として用いることも可能である。

反射層を形成する方法としては、例えば、スパッタ法、イオンプレーティング法、化学蒸 着法、真空蒸着法等が挙げられる。

また、基板の上や反射層の下に反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上等のために公知の無機系または有機系の上引層、下引層、あるいは接着層を設けることもできる。 【0053】

光吸収機能と光反射機能を兼用する層、あるいは反射層の上に形成する保護層の材料としては、光吸収機能と光反射機能を兼用する層、あるいは反射層を外力から保護するものであれば特に限定されない。有機物質の材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。

また、無機物質としては、 SiO_2 、 SiN_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等が挙げられる。 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥すること によって形成することができる。

UV硬化性樹脂は、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。

UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート系樹脂を用いることができる。

これらの材料は単独であるいは混合して用いても良いし、1層だけではなく多層膜にして用いても良い。

[0054]

保護層の形成方法としては、有機化合物層と同様にスピンコート法やキャスト法等の塗布 法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、この中でもスピンコート法が好ま しい。

保護層の膜厚は、一般に $0.1\sim100\,\mu$ mの範囲であるが、本発明においては、 $3\sim30\,\mu$ mが好ましい。

また、光吸収機能と光反射機能を兼用する層、あるいは反射層面に更に基板を貼り合わせてもよく、また光吸収機能と光反射機能を兼用する層、あるいは反射層面相互を内面とし対向させ光学記録媒体 2 枚を貼り合わせても良い。

基板鏡面側に、表面保護やゴミ等の付着防止のために紫外線硬化樹脂層や、無機系薄膜等 を成膜してもよい。

[0055]

カバー層は、高密度化を図るために、高NAのレンズを用いる場合必要となる。 例えば高NA化すると、再生光が透過する部分の厚さを薄くする必要がある。これは、高 NA化に伴い、光学ピックアップの光軸に対してディスク面が垂直からズレる角度 (いわ ゆるチルト角、光源の波長の逆数と対物レンズの開口数の積の2乗に比例する) により発 50 生する収差の許容量が小さくなるためであり、このチルト角が基板の厚さによる収差の影響を受け易いためである。

したがって、基板の厚さを薄くしてチルト角に対する収差の影響をなるべく小さくするようにしている。

[0056]

そこで、例えば基板上に凹凸を形成して記録層とし、その上に反射膜を設け、さらにこの上に光を透過する薄膜である光透過性のカバー層を設けるようにし、カバー層側から再生光を照射して記録層の情報を再生するような光記録媒体や、基板上に反射膜を設け、その上に記録膜を形成して記録層とし、さらにこの上に光透過性を有するカバー層を設けるようにし、カバー層側から再生光を照射して記録層の情報を再生するような光記録媒体が提 10 案されている。このようにすれば、カバー層を薄型化していくことで対物レンズの高NA化に対応可能である。つまり、薄いカバー層を設け、このカバー層側から記録再生することで、さらなる高記録密度化を図ることができる。

なお、このようなカバー層はポリカーボネートシートや、紫外線硬化型樹脂により形成されるのが一般的である。また、本発明でいうカバー層とは、カバー層を接着するための層を含めてもよい。

[0057]

本発明による光記録媒体における情報の記録原理を図2又は図3を参照して説明すると、 次のとおりである。

光源として500nm以下の波長のレーザを用いて、5~15mW程度のパワーで光記録 媒体に照射すると、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が光を吸収し、昇温して熱を放 出する。この熱は有機化合物層に伝達されて有機化合物の分解・変質を誘発する。この分解・変質によって、有機化合物は、有機化合物を構成していた個々の分子や分子団に分断され、これらの個々の分子や分子団が持つ吸収帯の強度を増加させる。この個々の分子や分子団が持つ吸収帯の強度増加によって形成された記録ピットは、未記録部と大きな反射率差を生むため、再生レーザを照射するとことで明瞭に検出することが可能となる。あるいは、光源として500nm以下の波長のレーザを用いて、5~15mW程度のパワーで光記録媒体に照射すると、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が光を吸収し、昇温して熱を放出する。この熱は有機化合物層に伝達されて有機化合物の分解・変質を誘発する。この分解・変質によって、有機化合物は体積減少を起こし、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が有機材料層側に変形を起こす。あるいは、光源として500nm以下の波長のレーザを用いて、5~15mW程度のパワーで光記録媒体に照射すると、光吸収機能

この光吸収機能と光反射機能を兼用する層の変形によって形成された記録ピットは、未記録部と大きな反射率差を生むため、再生レーザを照射するとことで明瞭に検出することが可能となる。

と光反射機能を兼用する層が光を吸収し、昇温して自らが熱膨張し、有機材料層側に変形

[0058]

以下、図2又は図3の各構成の機能を説明する。

図2は、青色レーザ波長対応の追記型光記録媒体を実現させる層構成の一例を示すもので 40、基板上に有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層が順次設けられた構造を有する。この構造では、通常記録再生が基板側から行なわれる。この構造では、基板側からのレーザ光照射により光吸収機能と光反射機能を兼用する層が発熱し、この熱によって有機化合物の分解あるいは変質等の状態変化を誘発させ、記録再生波長での吸収係数を増加させることで、あるいはこの熱によって有機化合物の分解あるいは変質等の状態変化を誘発させ、有機化合物層の体積減少を生じさせ、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで、あるいはこの熱によって光吸収機能と光反射機能を兼用する層を熱膨張させ、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで記録が行なわれる。なお、未記録時の反射率を向上させ記録再生装置への負荷を減らし、かつ記録再生特性を向上させるために、有機化合物層と光吸収機能と光反射

機能を兼用する層の屈折率差を大きくすることが好ましい。

[0059]

図3は、青色レーザ波長対応の追記型光記録媒体を実現させる層構成の別の一例を示すもので、基板上に光吸収機能と光反射機能を兼用する層、有機化合物層、カバー層が順次設けられた構造を有する。この構造では、通常記録再生がカバー層側から行なわれる。この構造では、カバー層側からのレーザ光照射により光吸収機能と光反射機能を兼用する層が発熱し、この熱によって有機化合物の分解あるいは変質等の状態変化を誘発させ、記録再生波長での吸収係数を増加させることで、あるいはこの熱によって有機化合物の分解あるいは変質等の状態変化を誘発させ、記録再生波長での吸収係数を増加させることで、あるいはこの熱によって有機化合物の分解あるいは変質等の状態変化を誘発させ、光吸収機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで、あるいはこの熱によって光 10吸収機能と光反射機能を兼用する層を熱膨張させ、光吸収機能と光反射機能を兼用する層を有機化合物層側へ変形させることで記録が行なわれる。 なお、未記録時の反射率を向上させ記録再生装置への負荷を減らし、かつ記録再生特性を向上させるために、有機化合物層と光吸収機能と光反射機能を兼用する層の屈折率差を大きくすることが好ましい。

[0060]

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明は必ずしもこれに限られるものではない。

〔実施例1〕

本発明の層構成と記録原理によって、良好な記録再生が実現できることを検証する。

基板上に、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層(Si)を積層した光記録媒体に対し、有機化合物層の膜厚と、Si層の膜厚を変化させた時の反射率と変調度を計算した。

なお、有機化合物層の未記録時の複素屈折率は、1.50-i0.050であり、記録後の複素屈折率は1.50-i0.125と仮定した(なお、記録再生波長は405nmである)。

その結果は、変調度(MA)は図8、反射率(R)は図9に示すとおりである。

また、高い変調度と高い反射率が得られる領域を明確にするために、変調度 \times 反射率 (M^{-30} $A \times R$) を図10に示した。

なお、いずれの図も横軸は有機化合物層(色素層)の膜厚、縦軸はSi層の膜厚を示す。この結果から、例えば有機化合物層の膜厚が60mm以上で、Si層の膜厚が10~40mmの領域、あるいは有機化合物層の膜厚が80mm以上で、Si層の膜厚が50mm以上の領域で、変調度50%程度、反射率30~40%が得られることがわかり、青色レーザ波長領域でも有機化合物を用いた光記録媒体において、高反射率化と高変調度化が図れることが確かめられた。

なお、上記の最適条件は、記録による有機化合物層の複素屈折率変化が、1.50-i0.050から1.50-i0.125である場合のものであって、本発明はこれに限定されるものではない。

有機化合物層の吸収係数(複素屈折率の虚部)の増加が大きくなれば、さらに最適条件の 範囲は広がり、例えば、さらに有機化合物層の膜厚を薄膜化することができる(つまり浅 い溝の基板が使用できる)。

また、本実施例では、基板側からの記録再生を考えた基板/有機化合物層/光吸収機能と光反射機能を兼用する層という構成で反射率や変調度の計算を行なったが、記録再生波長に対しカバー層が充分厚いこと、および基板とカバー層の屈折率がほぼ同一であることから、カバー側からの記録再生を考えた基板/光吸収機能と光反射機能を兼用する層/有機化合物層/カバー層という構成での反射率や変調度もほとんど同一となることは明白である。

[0061]

「実施例2]

本発明の層構成と記録原理によって、良好な記録再生が実現できることを検証する。

基板上に、未記録時の主吸収帯が記録再生波長に対して長波長側に存在する有機化合物層、光吸収機能と光反射機能を兼用する層(Si)を積層した光記録媒体に対し、有機化合物層の膜厚と、Si層の膜厚を変化させた時の反射率と変調度を計算した。

なお、有機化合物層の未記録時の複素屈折率は、1.50-i0.02であり、記録後の複素屈折率は(1.50× $[\chi]$)-i(0.02×2.0)と仮定した(なお、記録再生波長は405nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)。その結果は、図11(a)~(i)のようになった。

(a) は未記録時の反射率(R)を表す図であり、(b)は $\chi=0.8$ の時の変調度(M 10 A)を表す図、(c)は $\chi=0.8$ の時の変調度×反射率(MA×R)を示す図であり、(d)は $\chi=1.0$ の時の変調度(MA)を表す図、(e)は $\chi=1.0$ の時の変調度×反射率(MA×R)を示す図であり、(f)は $\chi=1.2$ の時の変調度(MA)を表す図、(g)は $\chi=1.2$ の時の変調度×反射率(MA×R)を示す図であり、(h)は $\chi=1.5$ の時の変調度(MA)を表す図、(i)は $\chi=1.5$ の時の変調度×反射率(MA×R)を示す図である。なお、上記結果で変調度×反射率(MA×R)を示したのは、高い変調度と高い反射率が得られる領域を明確にするためである。

また、いずれの図も横軸は有機化合物層(色素層)の膜厚、縦軸はSi層の膜厚を示す。この計算結果から、高変調度と高反射率を確保するためには、記録前後で有機化合物層の屈折率が低下しないことが必要であり(すなわち、(記録後の有機化合物層の複素屈折率 20 実部)≥(記録前の有機化合物層の複素屈折率実部))、記録による吸収係数の増加の程度によらず、Si膜厚が10nm以上、さらに好ましくは10~30nmの範囲にあれば、高変調度と高反射率が達成できることがわかる。

また、記録によって吸収係数が増加する割合が高いほど、高変調度と高反射率を達成できる有機化合物層膜厚が薄膜化できることがわかる。

本実施例では、基板側からの記録再生を考えた基板/有機化合物層/光吸収機能と光反射機能を兼用する層という構成で反射率や変調度の計算を行なったが、記録再生波長に対しカバー層が充分厚いこと、および基板とカバー層の屈折率がほぼ同一であることから、カバー側からの記録再生を考えた基板/光吸収機能と光反射機能を兼用する層/有機化合物層/カバー層という構成での反射率や変調度もほとんど同一となることは明白である。

[0062]

[実施例3]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.02とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$)-i(0.02×4.0)と仮定し(なお、記録再生波長は405nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図12(a)~(i)のようになった。

[0063]

[実施例4]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.02とし、記録後の複素屈折 40 率を($1.50\times[\chi]$) -i(0.02×6.0)と仮定し(なお、記録再生波長は 405 n m であり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5 である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図13(a)~(i)のようになった。

[0064]

「実施例5]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$) $-i(0.05\times2.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は405nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図14(a)~(i)のようになった。

[0065]

[実施例6]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$) $-i(0.05\times4.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図15 (a) ~ (i) のようになった。

[0066]

[実施例7]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$) $-i(0.05\times6.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図16(a)~(i)のようになった。

[0067]

〔実施例8〕

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.07とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$)-i(0.07×2.0)と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュ 20 ミレーションを行なった。

その結果は、図17(a)~(i)のようになった。

[0068]

[実施例9]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.07とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$) $-i(0.07\times4.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図18(a)~(i)のようになった。

[0069]

[実施例10]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.07とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$) -i(0.07×6.0)と仮定し(なお、記録再生波長は405 nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図19(a)~(i)のようになった。

[0070]

[実施例11]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.10とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$)-i(0.10×2.0)と仮定し(なお、記録再生波長は 4.40005 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図20(a)~(i)のようになった。

[0071]

[実施例12]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i 0.10 とし、記録後の複素屈折率を($1.50 \times [\chi]$)-i(0.10×4.0)と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5 である)、実施例 <math>2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図21(a)~(i)のようになった。

10

30

[0072]

[実施例13]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.10とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$)-i(0.10×6.0)と仮定し(なお、記録再生波長は 05 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図22(a)~(i)のようになった。

[0073]

[実施例14]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.15とし、記録後の複素屈折 10率を $(1.50 \times [\chi])-i(0.15 \times 2.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 05 n m であり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5 である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図23 (a) ~ (i) のようになった。

 $[0\ 0\ 7.4]$

[実施例15]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.15とし、記録後の複素屈折率を $(1.50\times[\chi])-i(0.15\times4.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2, 1.5 である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図24 (a)~(i)のようになった。

[0075]

[実施例16]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.15とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$) $-i(0.15\times6.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図25 (a) ~ (i) のようになった。

[0076]

[実施例17]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.20とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$)-i(0.20×2.0)と仮定し(なお、記録再生波長は 405 n m であり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5 である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図26(a)~(i)のようになった。

[0077]

「実施例18]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.20とし、記録後の複素屈折率を $(1.50\times[\chi])-i(0.20\times4.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5 である)、実施例 2 と同様なシュ 40 ミレーションを行なった。

その結果は、図27 (a) ~ (i) のようになった。

[0078]

[実施例19]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.20とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$)-i(0.20×6.0)と仮定し(なお、記録再生波長は405nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図28(a)~(i)のようになった。

[0079]

50

[実施例20]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.25とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$) -i(0.25×2.0)と仮定し(なお、記録再生波長は405 nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図29(a)~(i)のようになった。

[0080]

[実施例21]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.25とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$)-i(0.25×4.0)と仮定し(なお、記録再生波長は4 10 05 nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例2と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図30(a)~(i)のようになった。

[0081]

[実施例22]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.50-i0.25とし、記録後の複素屈折率を($1.50\times[\chi]$) -i(0.25×6.0)と仮定し(なお、記録再生波長は405 nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例2と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図31(a)~(i)のようになった。

[0082]

[実施例23]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.70-i0.05とし、記録後の複素屈折率を(1.70×[χ])-i(0.05×2.0)と仮定し(なお、記録再生波長は405nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2,1.5である)、実施例2と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図32(a)~(i)のようになった。

[0083]

[実施例24]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.70-i0.05とし、記録後の複素屈折 30率を($1.70\times[\chi]$) -i(0.05×4.0)と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図33(a)~(i)のようになった。

[0084]

〔実施例25〕

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.70-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.70\times[\chi]$)-i(0.05×6.0)と仮定し(なお、記録再生波長は405 nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例2と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図34(a)~(i)のようになった。

[0085]

[実施例26]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.90-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.90\times[\chi]$) $-i(0.05\times2.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は405 nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図35 (a) ~ (i) のようになった。

[0086]

[実施例27]

20

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.90-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.90\times[\chi]$) $-i(0.05\times4.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図36(a)~(i)のようになった。

[0087]

[実施例28]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.90-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.90\times[\chi]$) $-i(0.05\times6.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュ 10 ミレーションを行なった。

その結果は、図37(a)~(i)のようになった。

[0088]

[実施例29]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.30-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.30\times[\chi]$) $-i(0.05\times2.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2, 1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図38(a)~(i)のようになった。

[0089]

[実施例30]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.30-i0.05とし、記録後の複素屈折率を($1.30\times[\chi]$)-i(0.05×4.0)と仮定し(なお、記録再生波長は405 nmであり、 χ は0.8、1.0、1.2、1.5である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図39 (a) ~ (i) のようになった。

[0090]

[実施例31]

有機化合物層の未記録時の複素屈折率を、1.30-i0.05とし、記録後の複素屈折率を $(1.30\times[\chi])-i(0.05\times6.0)$ と仮定し(なお、記録再生波長は 405 nmであり、 χ は 0.8、1.0、1.2、1.5 である)、実施例 2 と同様なシュミレーションを行なった。

その結果は、図40(a)~(i)のようになった。

[0091]

なお、上記実施例 $3 \sim 3$ 1 での計算結果を示す図、すなわち図 1 $2 \sim 4$ 0 では、(a)は未記録時の反射率(R)を表す図であり、(b)は $\chi=0$. 8 の時の変調度(MA)を表す図、(c)は $\chi=0$. 8 の時の変調度×反射率(MA×R)を示す図であり、(d)は $\chi=1$. 0 の時の変調度(MA)を表す図、(e)は $\chi=1$. 0 の時の変調度×反射率(MA×R)を示す図であり、(f)は $\chi=1$. 2 の時の変調度(MA)を表す図、(g)は $\chi=1$. $\chi=1$. $\chi=1$ 0 の時の変調度×反射率(MA×R)を示す図であり、(h)は $\chi=1$ 0 時の変調度(MA)を表す図、(i)は $\chi=1$ 0 5 の時の変調度×反射率(MA×R)を示す図である。なお、上記結果で変調度×反射率(MA×R)を示したのは、高い変調度と高い反射率が得られる領域を明確にするためである。

また、いずれの図も横軸は有機化合物層(色素層)の膜厚、縦軸はSi層の膜厚を示す。 【0092】

以上、実施例2~31の計算結果から、高変調度と高反射率を確保するためには、記録前後で有機化合物層の屈折率が低下しないことが必要であり(すなわち、(記録後の有機化合物層の複素屈折率実部))、記録による吸収係数の増加の程度によらず、Si膜厚が10nm以上、さらに好ましくは10~30nmの範囲にあれば、高変調度と高反射率が達成できることがわかる。

20

また、記録によって吸収係数が増加する割合が高いほど、高変調度と高反射率を達成できる有機化合物層膜厚が薄膜化できることがわかる。

本実施例では、基板側からの記録再生を考えた基板/有機化合物層/光吸収機能と光反射機能を兼用する層という構成で反射率や変調度の計算を行なったが、記録再生波長に対しカバー層が充分厚いこと、および基板とカバー層の屈折率がほぼ同一であることから、カバー側からの記録再生を考えた基板/光吸収機能と光反射機能を兼用する層/有機化合物層/カバー層という構成での反射率や変調度もほとんど同一となることは明白である。

[0093]

[実施例32]

次いで、記録によって有機化合物層の吸収係数(複素屈折率の虚部)が増加することを確 10 かめた。

案内溝(溝深さ55 nm)を有するポリカーボネート基板上に、下記式(2) [(株)林原生物化学研究所製の色素(NK3578)] からなる有機化合物層をスピンコート法によって形成し、さらにその上にSi層(光吸収機能と光反射機能を兼用する層) 25 nmを設け、さらにその上に紫外線硬化型樹脂からなる保護層を約2 μ m設けた光記録媒体を作成した。

なお、405 nmにおける下記式(2)の複素屈折率は、1.510 -i0.050 であり、従来の追記型の光記録媒体に用いる有機化合物に要求される複素屈折率に対し、著しく劣った複素屈折率である(例えばDVD -R に用いられている色素の、記録再生波長近傍での複素屈折率は、例えば 2.5 -i 0.10 程度である)。

上記光記録媒体に対し、パルステック工業(株)製の光ディスク評価装置DDU-100 0(波長:405nm、NA:0.65)を用いて、以下の条件で記録を行なった。 その結果、変調度約58%の信号が得られた。

また、この光記録媒体の光吸収機能と光反射機能を兼用する層を剥がし、記録部分と未記録部分の色素をエタノールで溶かし、それぞれスペクトルを測定した。

その結果、図41に示すように、記録部分では吸収係数(複素屈折率の虚部)が明らかに 増加していることが認められ(記録はグルーブ部のみに行なわれたため、記録部のスペク トルには多量の未記録部成分が存在する)、本発明の光記録媒体における記録原理を確認 できた。

また、実施例1で仮定したように、記録によって有機化合物層の吸収係数(複素屈折率の 30 虚部)が約2.5倍に増加すると仮定した根拠が裏付けられた(実際、下記式(2)では6倍以上の吸収係数の増加が確認できたため、吸収係数が約2.5倍増加すると仮定した実施例1の結果は、充分な信頼性を持つ)。

但し、本発明では、記録による有機化合物層の吸収係数(複素屈折率の虚部)の増加が約 2.5倍であることに限定するものではない。

また、この光記録媒体をFIB(集東イオンビーム加工装置:Focused Ion Beam)で切断し、記録部の様子をSEMおよびTEMにより観察した。その結果、Si層が有機化合物層側へ平均約30nmほど変形していることが確認できた。これは、言い換えれば有機化合物層が記録によって体積減少したことを裏付ける結果でもある。

[0094]

【化2】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
\hline
N \oplus \\
CH_3 & ClO_4 \oplus
\end{array}$$
(2)

40

[0095]

(記録条件)

記録線密度:1 T = 0. 0 9 1 7 (μm)

記錄線速度: 6.0 (m/s)

記録ストラテジ:Basic strategy $T_{t,o}$, $-T_{m,p} = 1$. 40-0.75(T)

記録パワー: 8.5 (mw)

記録パターン:8-16変調信号

[0096]

以上、本発明の実施例 1 ~ 3 2 から、本発明の光記録媒体の層構成と記録原理が、青色レーザ波長対応の有機化合物からなる追記型光記録媒体の実現に非常に有効であることが確 10 認できた。

また、従来有機化合物を用いた光記録媒体では、有機化合物層で熱を発生させる必要があったため、有機化合物層を薄膜化できず、深い溝(例えば150~180 n m)を必要としていたが、本発明の記録原理によって、有機化合物の薄膜化が可能となるため、50 n m程度という非常に浅い溝を有する基板が適用できることが確かめられた。

但し、本発明では、基板の溝深さを約50 nmに限定するものではない。

[0097]

[実施例33]

従来のDVD-Rに用いることができる下記一般式(3)で示される色素の複素屈折率(屈折率nと吸収係数k)、本発明で使用でき、かつ従来のDVD-Rにも用いることがで ²⁰ きる色素(NK4382、(株)林原生物化学研究所製)の複素屈折率(屈折率nと吸収係数k)、およびSiの複素屈折率(屈折率nと吸収係数k)を測定した。

従来のDVD-Rに用いることができる下記一般式(3)で示される色素の複素屈折率(屈折率nと吸収係数k)は図42に、本発明で使用でき、かつ従来のDVD-Rにも用いることができる色素(NK4382)の複素屈折率(屈折率nと吸収係数k)は図43に、およびSiの複素屈折率(屈折率nと吸収係数k)は図44に示すとおりである。

その結果、従来の記録材料に対し、記録再生波長を有機化合物の吸収帯の長波長側に位置させるような従来の記録方法の場合(図42)、記録再生波長の変動に対し、屈折率 n や吸収係数 k が大きく変動することが確認できた。

一方、本発明では、従来の記録材料に対し、記録再生波長を有機化合物の吸収帯から充分 30 短波長側に位置させる記録方法であるため(図43)、記録再生波長の変動に対し、屈折率 n や吸収係数k がほとんど変動しないことが確認できた。また、光吸収機能と光反射機能を兼用する層として用いるSiも記録再生波長の変動に対し、屈折率 n や吸収係数k が大きく変動しないことが確認できた。

以上、本発明の光記録媒体の層構成によって、記録再生波長の変動に対し、記録感度や変調度、ジッタやエラー率といったような記録特性や、反射率等の変化が少ない追記型光記録媒体が実現できることが確認できた。

[0098]

【化3】

【0099】 【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明の光記録媒体とその記録原理によって、青色レーザ波長以下対応の有機化合物からなる追記型の光記録媒体、転写性のよい浅溝基板が利用可能な有機化合物からなる追記型の光記録媒体、記録再生波長の変動に対し、記録感度や変調度、ジッタやエラー率といったような記録特性や、反射率等の変化が少ない追記型の光記録媒体を容易に、しかも安価に提供することができる。

また、本発明の請求項1の追記型光記録媒体の層構成によって、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、基板側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体を実現できる。また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体、および、記録再生波長の変動に対し、記録再生特性の変化が少ない追記型光記録媒体が実現できる。

また、本発明の請求項2および請求項3の追記型光記録媒体の層構成と有機化合物の規定によって、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、基板側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体を実現できる。また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体、および、記録再生波長の変動に対し、記録再生特性の変化が少ない追記型光記録媒体が実現できる。また、本発明の請求項4の追記型光記録媒体の層構成によって、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、カバー層側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体を実現できる。また、転写性のよい浅溝基板でも記録

再生が容易に行なえる追記型光記録媒体、および、記録再生波長の変動に対し、記録再生

特性の変化が少ない追記型光記録媒体が実現できる。

また、本発明の請求項5および請求項6の追記型光記録媒体の層構成と有機化合物の規定によって、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が40得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、カバー層側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体を実現できる。また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体、および、記録再生波長の変動に対し、記録再生特性の変化が少ない追記型光記録媒体が実現できる。また、本発明の請求項7乃至11の記録再生波長と光吸収機能と光反射機能を兼用する層として用いる材料の規定によって、請求項1~6の追記型光記録媒体の記録再生特性を向上させることが可能となる。

また、本発明の請求項12および請求項13の光記録媒体の記録方法によって、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、基板側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良50

20

好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体の記録方法(記録原理)が実現できる。また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体の記録方法が 実現できる。

また、本発明の請求項14および請求項15の光記録媒体の記録方法によって、従来の追記型光記録媒体の記録層に要求される光学定数と同程度の光学定数が得ることが困難な青色レーザ波長以下の領域であっても、カバー層側からの記録再生で、高密度化が図れ、かつ良好な記録再生特性が得られる追記型光記録媒体の記録方法(記録原理)が実現できる。 また、転写性のよい浅溝基板でも記録再生が容易に行なえる追記型光記録媒体の記録方法が実現できる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】従来の光記録媒体の層構成を説明するための図である。
- 【図2】本発明の光記録媒体の層構成を説明するための図である。
- 【図3】本発明の光記録媒体の別の層構成を説明するための図である。
- 【図4】従来の光記録媒体の記録原理を説明するための図である。
- 【図5】本発明の光記録媒体の記録原理を説明するための図である。
- 【図6】本発明の光記録媒体に用いられる有機化合物の特性を説明するための図である。
- 【図7】本発明の光記録媒体に用いられる有機化合物の特性を説明するための図である。
- 【図8】実施例1での変調度(MA)の計算結果を示す図である。
- 【図9】実施例1での反射率(R)の計算結果を示す図である。
- 【図10】実施例1での変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図11】実施例2での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図12】実施例3での変調度 (MA)、反射率 (R)、および変調度×反射率 (MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図13】実施例4での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図14】実施例5での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図15】実施例6での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図 1 6 】実施例 7 での変調度(M A)、反射率(R)、および変調度×反射率(M A × R)の計算結果を示す図である。
- 【図17】実施例8での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図18】実施例9での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図19】実施例10での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図20】実施例11での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図21】実施例12での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図22】実施例13での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図23】実施例14での変調度 (MA)、反射率 (R)、および変調度×反射率 (MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図24】実施例15での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図25】実施例16での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。

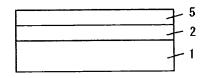
- 【図26】実施例17での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図27】実施例18での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図28】実施例19での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図29】実施例20での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図30】実施例21での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図31】実施例22での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図32】実施例23での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図33】実施例24での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図34】実施例25での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図35】実施例26での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図36】実施例27での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図37】実施例28での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図38】実施例29での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図39】実施例30での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図40】実施例31での変調度(MA)、反射率(R)、および変調度×反射率(MA×R)の計算結果を示す図である。
- 【図41】実施例32で用いた色素の記録前後のスペクトル変化を示す図である。
- 【図42】従来の記録再生波長領域での複素屈折率を示す図である。
- 【図43】本発明の記録再生波長領域での複素屈折率を示す図である。
- 【図44】本発明で用いるSiの複素屈折率を示す図である。

【符号の説明】

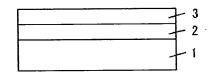
- 1 基板
- 2 有機化合物層
- 3 光吸収機能と光反射機能を兼用する層
- 4 カバー層
- 5 反射層

40

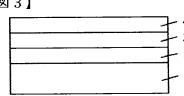


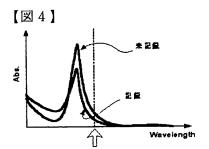


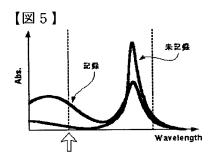
【図2】

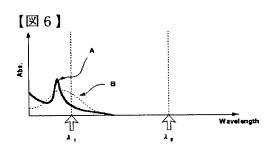


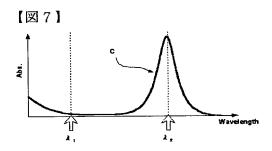
【図3】

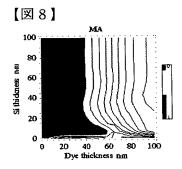


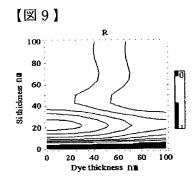




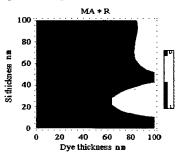




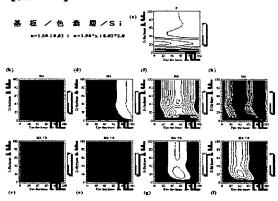




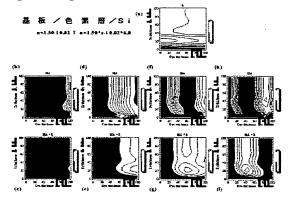




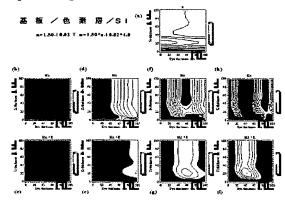
【図11】



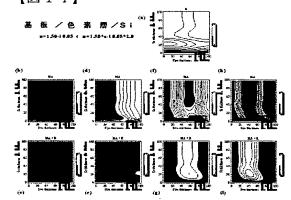
【図13】

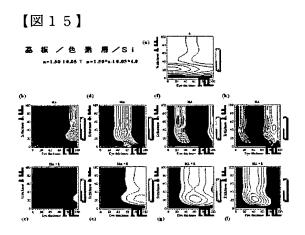


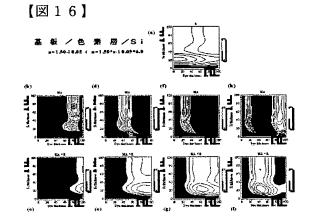
【図12】

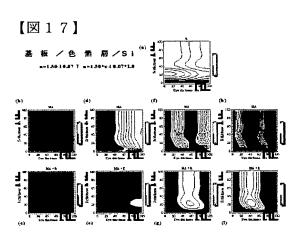


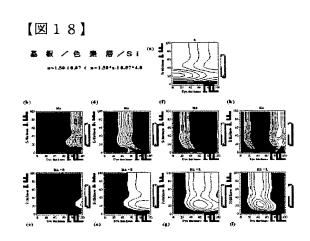
【図14】

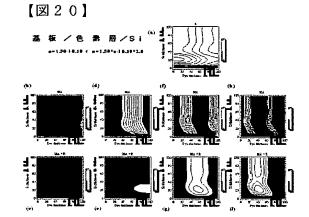


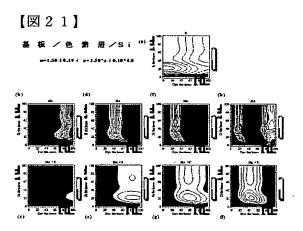


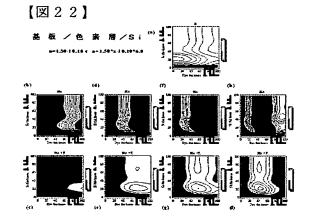


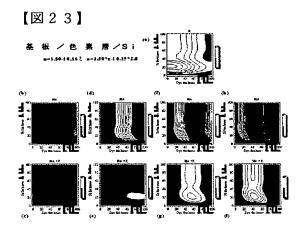


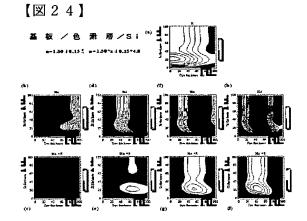


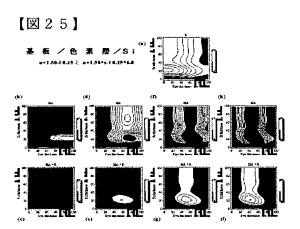


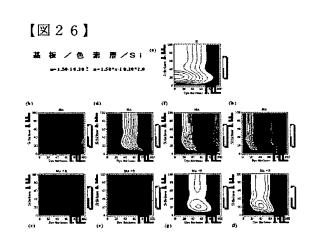




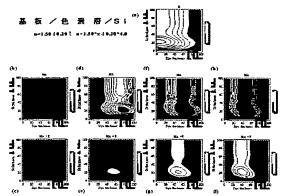




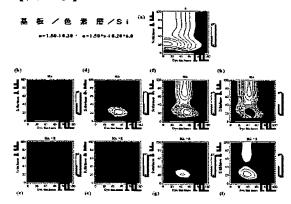




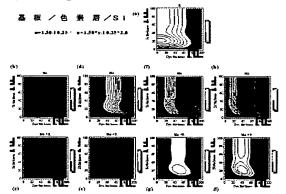
【図27】



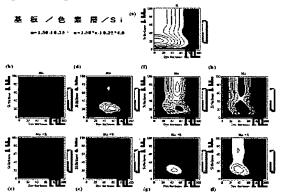
【図28】

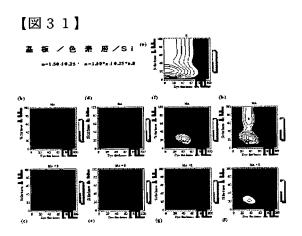


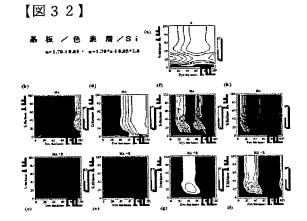
【図29】

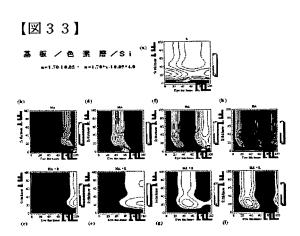


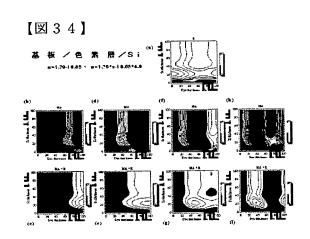
【図30】



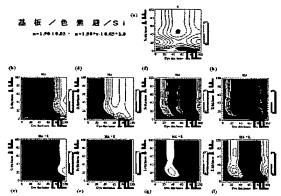




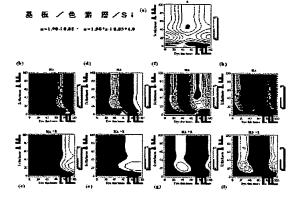




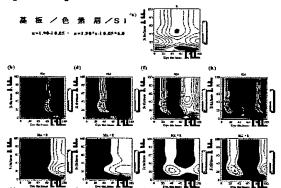
【図35】



【図36】



【図37】



【図38】

